

О.М. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, **А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук,
В.О. ЯКОВИШИН, **Н.Ю. МАСАЛІТІНА**,
О.М. ОГУРЦОВ, докт. фіз.-мат. наук, НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна

ЗНИЖЕННЯ ВИХОДУ НІТРОГЕН (I) ОКСИДУ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСНЕННІ АМІАКУ

Проведено дослідження впливу технологічних параметрів та складу каталізатору на вихід нітроген (I) оксиду як побічного продукту при високотемпературному окисненні аміаку в технології нітратної кислоти з метою зниження концентрації N_2O в викидних газах. Розроблено технологічні рішення, що дозволили мінімізувати кількість N_2O у викидних газах азотнокислотних виробництв.

The study of technological parameters and catalysts composition on outlet of nitrogen (I) oxide as a side-product at high-temperature ammonia oxidation in nitric acid technology was carried out to diminish the N_2O concentration in the tail gases. The technological solutions of minimization of N_2O content in the tail gases of nitric acid industry were developed.

З огляду на нагальні вимоги сьогодення у зв'язку із зростаючою роллю хімічної промисловості гостро стоїть питання моніторингу шкідливих викидів в атмосферу для зменшення «парникового ефекту», і як наслідок, глобального потепління. По Кіотському протоколу в списку парникових газів знаходиться й нітроген (I) оксид (N_2O), який має коефіцієнт парникового ефекту в 300 разів більше, ніж оксид вуглецю CO_2 . Нітроген (I) оксид є побічним продуктом виробництв нітратної кислоти, крупні азотно-кислотні установки в світі викидають близько 400 тис. т N_2O в рік [1, 2]. Це зумовлює необхідність дослідження і розробки можливих шляхів скорочення утворення N_2O по всій технологічній лінії виробництва HNO_3 : безпосередньо у контактному апараті окиснення NH_3 , в газовому потоці між контактним апаратом та адсорбційною колоною і на виході з абсорбційної колони [2 – 4]. Нами проведено дослідження впливу технологічних параметрів та складу каталізатору (на основі металів платинової групи (МПП) та оксидних) на вихід нітроген (I) оксиду як побічного продукту при високотемпературному окисненні аміаку в технології нітратної кислоти з метою зниження концентрації N_2O в викидних газах [5].

Визначення N_2O із суміші проводилося на хроматографі Цвет-100, з детектором по теплопровідності, вимірювання мікрокількостей N_2O було про-

ведене на аналітичному газовому хроматографі Цвет-500М з детектором електронного захоплення. Розроблено схему підготовки і відбору проб в промислових умовах на основі дослідження поглинальної здатності різних сорбентів по відношенню до H_2O , NO_x , N_2O [3].

Дослідження утворення N_2O в реакторі окиснення аміаку до NO на промислових платиноїдних каталізаторах показали, що підвищення тиску через високі навантаження по аміаку сприяє його накопиченню на поверхні каталізатора та взаємодії з NO з утворенням N_2O (рис. 1, а).

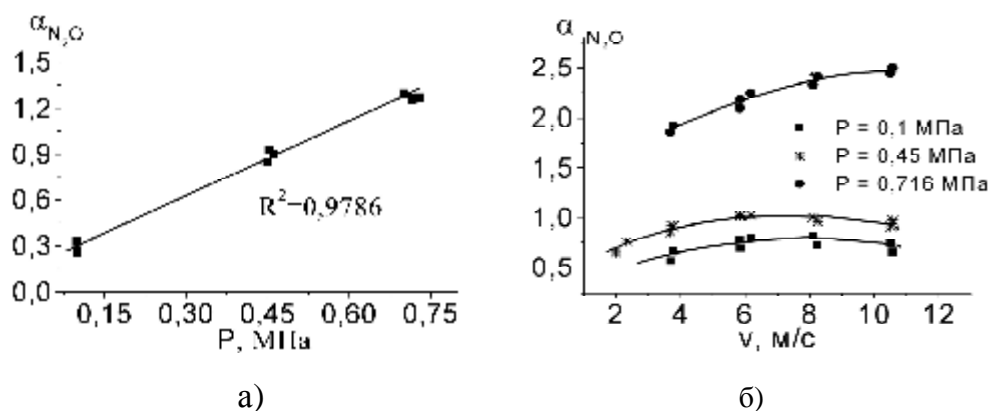


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення до N_2O як побічного продукту при окисненні аміаку на МПГ:
а) від тиску; б) від лінійної швидкості.

Результати дослідження, наведені на рис. 1, б, показали, що вихід N_2O росте зі збільшенням лінійної швидкості до певної межі, а потім майже не змінюється. При збільшенні швидкості газу поліпшується тепло- і масообмін між газом і каталізатором, підвищується температурний градієнт від каталізатору до газової фази за рахунок зменшення діаметру високотемпературного шару, що оточує нитку каталізатору. Це приводить до перебігу побічних реакцій і утворенню більшої кількості N_2O . Встановлено, що у тканій сітки місця перетинів дроту екранують один одного, а у в'язаній сітки рівномірний розвиток поверхні дроту по всій довжині приводить до значного збільшення ефективності каталізатора і внаслідок цього зменшення утворення N_2O як побічного продукту.

Дослідження залежності виходу нітроген (І) оксиду від температури показали, що з ростом температури на платиноїдних сітках утворення N_2O зменшується (рис. 2, а). При зміні температури від 860°C до 930°C об'ємна частка N_2O в нітрозних газах змінюється від 0,17 до 0,08 об. %. Зона знижених

температур формується в центрі комірки сітчастого каталізатора, оскільки розмір комірки на кілька порядків перевищує розмір молекул реагуючих речовин. Температурний градієнт залежить від температури нитки та швидкості потоку. При високих температурах сітки у надлишку покриті киснем, і на них відбувається селективне окиснення NH_3 в NO за рахунок зменшення швидкості побічних реакцій. При малих часах контакту через високе навантаження по аміаку на каталізатор, створюються умови для адсорбції аміаку і його взаємодії з NO до N_2O (рис. 2, б). Підвищення часу контакту або збільшення числа контактних сіток зменшує напруженість каталізатора, і створюються умови для спрямування процесу у бік цільової реакції утворення NO .

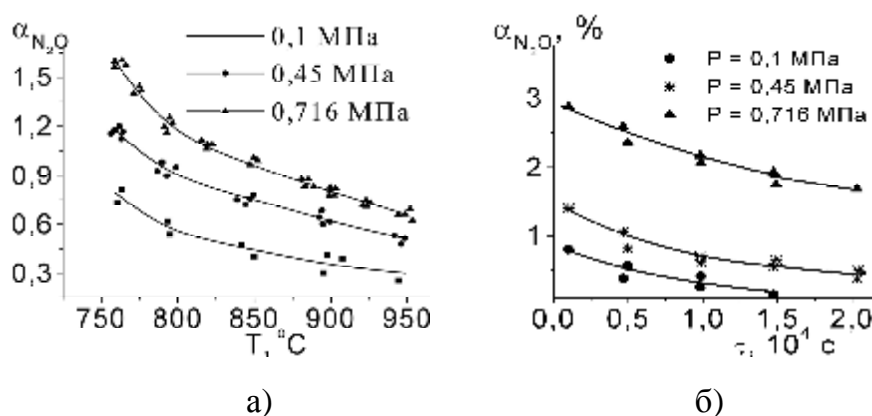


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення до N_2O як побічного продукту при окисненні аміаку на МПГ:

а) від температури на Pt-Rh каталізаторі; б) від часу контакту

Для підтримання високого виходу NO при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат NH_3 у вигляді оксиду N_2O , для вирівнювання концентрації NH_3 і швидкості газового потоку по перетину реактора необхідно здійснити реконструкцію змішувача NH_3 з повітрям і встановити в реакторі розподільник і детурбулізатор аміачно-повітряної суміші для зменшення турбулентних пульсацій; необхідно підтримувати лінійні швидкості ($2 \div 4 \text{ м/с}$), температури $880 \div 920 ^\circ\text{C}$ і час контакту $(1,3 \div 1,7) \cdot 10^{-4} \text{ с}$ на каталізаторі МПГ, що знизить кількість N_2O до $450 \div 550 \text{ ppm}$ ($\alpha_{\text{N}_2\text{O}} \sim 0,9 \div 1,1$; $\sim 3,5 \div 4,5 \text{ кг } \text{N}_2\text{O} / \text{т } \text{HNO}_3$).

Дослідження залежності концентрації N_2O в нітрозних газах після реактору окиснення NH_3 від змісту Rh і Pd у платиноїдному каталізаторі показали, що N_2O утворюється при високотемпературному окисненні аміаку на каталізаторі Pt-Rh, головним чином, у результаті побічної реакції між NH_3 та

NO на перших по ходу газу сітках каталізаторного пакету. Причина більшого утворення N_2O на Rh може бути пояснена більш сильним зв'язком NO з Rh, ніж з Pt. Зменшення швидкості десорбції з каталітичної поверхні після утворення збільшує ймовірність взаємодії NO з NH_3 до N_2O . Отримані нами дані корелюють із літературними, згідно з якими піки температур утворення N_2 , N_2O , NO на платині відрізняються на кілька сотень градусів, для Rh піки температур утворення N_2 і NO частково перекриваються піком утворення N_2O [3]. Оскільки при температурі каталізу PtO_2 і RhO – леткі, а Rh_2O_3 – ні, то внаслідок виносу платини на поверхню каталізатору виходить родій, що сприяє перебігу реакції утворення N_2O . Порівняльні дослідження вмісту компонентів сплаву сіток і шламу, відібраного з різних місць його осідання в промислових умовах, показали, що в шламі платини в 4 – 5 разів більше відносно родію, ніж у вихідному сплаві сіток. Дослідження проводилися на лазерному мас-спектрометрі високого розділення з подвійним фокусуванням по Маттауху-Герцогу ЕМАЛ-2, мікрофотометр реєструючий ІФО-451. Випадкова погрішність результатів аналізу характеризується величиною відносного стандартного відхилення $0,1 \div 0,3$.

Приведені дані свідчать про вплив родію на утворення N_2O (рис. 3, а). Тому для зменшення продукування нітроген (І) оксиду в процесі окиснення аміаку необхідна розробка каталізаторів нової структури і складу, а також формування пакету сіток із заданою їх послідовністю. Проведені дослідження показали, що після сіток, що містять Pd, концентрація N_2O в газі менше і зменшується з ростом концентрації Pd в сплаві. Паладій сприяє розкладанню N_2O до молекулярного нітрогену і адсорбованого кисню, який гальмує адсорбцію N_2O [2]. В присутності NH_3 атоми адсорбованого кисню не перешкоджають подальшій дисоціації N_2O , тому варто сітки, що містять Pd, розташовувати в каталізаторному пакеті першими по ходу газу, де вміст аміаку в реакційній суміші ще високий. Це дозволяє при оптимальних технологічних параметрах зменшити концентрацію N_2O після реактору високотемпературного окиснення аміаку до $200 \div 300$ ppm ($\sim 1,3 \div 2,0$ кг N_2O /т HNO_3).

Дослідження, що проведені на оксидних каталізаторах, показали, що на оксиді кобальту при досить високій активності по NO, продукується набагато менша кількість N_2O як побічного продукту, порівняно з іншими каталізаторами, але Co_3O_4 через невисоку термостійкість не використовується як каталізатор високотемпературного окиснення аміаку. Додавання термостійкого і кислотостійкого ZrO_2 , а також промотуючих та структуроутворюючих доба-

вок дозволили розробити термостабільний і стійкий до термоударів каталізатор Co-Zr-Cr-Li-O, з високою селективністю по NO і, у порівнянні з іншими каталізаторами, як оксидними, так і на основі МПГ, мінімальною селективністю по N₂O (рис 3, б).

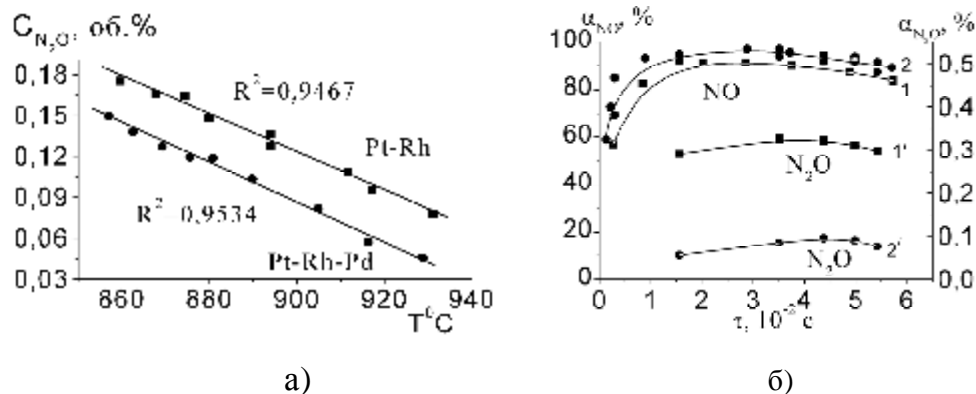


Рис. 3. Залежність концентрації N₂O від складу каталізатору МПГ (а); ступеня перетворення до N₂O і NO від часу контакту (б):
1, 1' – на промисловому залізо-алюмінієвому каталізаторі;
2, 2' – каталізаторі Co-Zr-Cr-Li-O.

На основі проведених досліджень запропоновано двоступеневу систему (8 платиноїдних сіток, з Pd-вмісними сітками першими по ходу газу, та шар 120 ÷ 150 мм каталізатору Co-Zr-Cr-Li-O), що дозволила при оптимальних технологічних параметрах, зменшити вихід N₂O на 20 ÷ 30 % ($a_{N_2O} \sim 0,15 \div 0,2\%$, $a_{NO} \sim 95,0 \div 96\%$, 1123 K).

Висновки. Встановлено особливості утворення та розподілу N₂O в технологічних потоках виробництва HNO₃. Встановлена кореляція між кількістю Pd та Rh в промисловому каталізаторі на основі МПГ та утворенням N₂O в реакції окиснення аміаку, визначені технологічні параметри і створено двоступінчасту каталітичну систему, що складається з пакета сіток на основі МПГ і шару розробленого каталізатору Co – Zr – Cr – Li – O. Розроблені технологічні рішення дозволили мінімізувати кількість N₂O у викидних газах.

Список літератури: 1. Del Crosso S. J. Grazing and nitrous oxide / S. J. Del Crosso // Nature. – 2010. – V. 464, № 7290. – P. 843 – 844. 2. Pérez-Ramírez J. Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today? / [J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – V. 44, № 2. – P. 117 – 151. 3. Perez-Ramirez J. Evidences of the origin of N₂O in the high-temperature NH₃ oxidation over Pt-Rh gauze / J. Perez-Ramirez,

Е. Kondratenko // Chem. Commun. – 2004. – № 4. – Р. 376 – 377. 4. Колесников В.П. Определение концентрационных уровней выбросов N₂O в различных технологических схемах производства азотной кислоты / [В.П. Колесников, Л.В. Пеикова, Е.А. Стрельников, П.Л. Голосниченко] // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 1. – С. 41 – 43. 5. Близнюк О.М. К вопросу уменьшения выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушина // Экология и промышленность. – 2007. – № 3 (12). – С. 46 – 49.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 541.128

М.В. ГАЛЕНКО, ЧДТУ, Черкаси, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗНИЖЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ВИХЛОПНИХ ГАЗІВ АВТОТРАНСПОРТУ

Однією з найбільш гострих сучасних проблем є проблема екологічного стану навколишнього середовища. У великих містах до основних об'єктів забруднення навколишнього середовища належить забруднення атмосферного повітря автотранспортом. Максимальне зниження рівня екологічної небезпеки автотранспорту, створення ефективних методів і засобів контролю вихлопних газів.

One of the most pressing contemporary issues is the problem of ecological environment. In large cities, the main objects of pollution is air pollution by road. The maximum reduction of environmental hazards of vehicles, the creation of effective methods and means to control exhaust emissions.

Очищення відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання є однією з найбільш складних і актуальних проблем захисту навколишнього середовища від забруднення токсичними речовинами. За оцінками фахівців, автотранспортні засоби є постачальниками 50 – 80 % від загальної кількості монооксиду вуглецю та оксидів азоту.

Автомобільний транспорт займає важливе місце в єдиній транспортній системі країни. Велика протяжність і продуктивність автомобільних доріг забезпечує можливість їх повсюдної експлуатації.

Автомобільний транспорт зіграв величезну роль у формуванні сучасного характеру розселення людей, в розповсюдженні дальнього туризму, в тери-